

Acetolyse mit Acetylperchlorat als Katalysator

Isopropyl- β -D-glucopyranosid-tetraacetat: Zu einer Lösung von 0.6 g *Silberperchlorat* (2.9 Mol) in 25 ccm *Acetanhydrid* wurden 0.2 ccm *Acetylchlorid* (2.9 Mol) gegeben und kräftig umgeschüttelt, bis das Silberchlorid ausgeflockt war. Danach wurden 2.5 g *Isopropyl- β -D-glucopyranosid-tetraacetat* zugegeben und die Reaktionslösung verschlossen 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Es wurde vom Silberchlorid abgesaugt und das Filtrat in mit Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Weitere Aufarbeitung s. „Allgemeine Arbeitsweise“. 0.6 g (19% d. Th.) *Glucose-heptaacetat*. Schmp. 120°.

Benzyl- β -D-glucopyranosid-tetraacetat: Zu einer Lösung von 0.3 g *Silberperchlorat* in 12.5 ccm *Acetanhydrid* wurden 0.1 ccm *Acetylchlorid* gegeben und kräftig umgeschüttelt, bis das Silberchlorid ausgeflockt war. Danach wurden 1.25 g *Benzyl- β -D-glucopyranosid-tetraacetat* zugesetzt und 4 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Es wurde vom Silberchlorid abgesaugt und das Filtrat in mit Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Weitere Aufarbeitung s. Acetolyse der Benzylglucosid-tetraacetate. 1.2 g (80% d. Th.) *Glucose-heptaacetat*. Schmp. 122°.

GEORG-MARIA SCHWAB und THEODOR SKULIKIDIS¹⁾

Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungs-Reaktionen, II²⁾

Die Reaktion zwischen geschmolzenem Silbernitrat und festem Kaliumdichromat

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München
(Eingegangen am 16. Januar 1958)

*Herrn Professor Wolfgang Graßmann zum 60. Geburtstag
in Freundschaft zugeeignet*

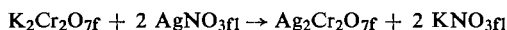
Für die im Titel genannte Reaktion gilt bei Temperaturen zwischen der eutektischen Temperatur der beiden Nitrats und dem Schmelzpunkt des Silbernitrats die Tammanische Anlaufparabel mit einer Aktivierungsenergie von 15 kcal/Mol. Die Anlaufkonstante ist dem Abstand der Konzentration des Silbernitrats vom eutektischen Punkt proportional. Die Reaktion wird durch Ausscheidung des gebildeten Kaliumnitrats aus der Schmelze verzögert und kommt bei völliger Bedeckung des Silberdichromats zum Stillstand.

Kaliumdichromat schmilzt bei 398°, Silbernitrat bei 209°, und Silberdichromat zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung erst bei 400°. Es ist daher möglich, festes

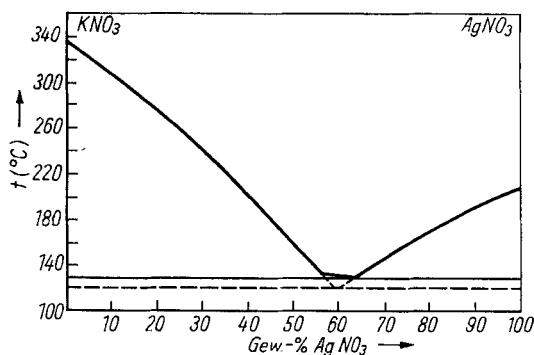
¹⁾ Gegenwärtige Anschrift: Technische Universität Athen, Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie.

²⁾ I. Mitteil.: G.-M. SCHWAB und TH. SKULIKIDIS, Z. physik. Chem., neue Folge, 14, 76 [1957].

Kaliumdichromat mit geschmolzenem Silbernitrat zu Silberdichromat reagieren zu lassen:



und die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen.



Abbild. 1
Schmelzdiagramm
AgNO₃ – KNO₃

Silbernitrat und das gebildete Kaliumnitrat bilden ein Eutektikum bei 131³⁾ und ein metastabiles Eutektikum bei 121^{3, 4)} (vgl. Abbild. 1). Unterhalb der eutektischen Temperatur konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Hingegen konnten wegen der Erniedrigung des Schmelzpunktes des Silbernitrats durch Kaliumnitrat Messungen zwischen dieser Temperatur und etwa 182° durchgeführt werden. Die Beobachtungen und die Messung der Geschwindigkeit erfolgten in der schon beschriebenen²⁾ Weise auf dem Heiztisch eines Polarisationsmikroskops.

VERSUCHSMETHODE

Die Herstellung der Versuchsproben geschah folgendermaßen: Zwischen Objektträgern und Deckgläsern wurde in einem elektrischen Ofen Kaliumdichromat geschmolzen, die flüssige Schicht durch Druck möglichst dünn gemacht und dann erstarren gelassen. Man erhält in diesem Falle keine Einkristallschichten wie bei anderen Stoffen²⁾, weil Kaliumdichromat bei 236° einen Umwandlungspunkt besitzt⁵⁾, aber doch wegen der Orientierungsbeziehung zwischen den Modifikationen Schichten einheitlicher Kristallorientierung und damit einheitlicher Reaktionsgeschwindigkeit in einer Richtung (Abbild. 2). Die Beobachtung erfolgte stets an Reaktionen derselben Richtung. Die Proben wurden nach dem Erstarren erneut auf 215° erwärmt und 200 mg krist. Silbernitrat auf den Rand des Deckglases gebracht. Beim Schmelzen zog dieses Salz kapillar in den Zwischenraum zwischen Deckglas und Objektträger ein, kam so mit dem Kaliumdichromat in Berührung und reagierte sofort an der Grenzlinie, wo sich dann eine Zone von Silberdichromat bildete (Abbild. 3).

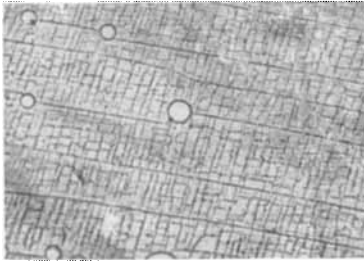
Nunmehr wurde die Probe in den vorher auf die Versuchstemperatur zwischen 130 und 182° gebrachten Heiztisch gelegt, das Okularmikrometer auf die silbernitratseitige Grenzlinie des Silberdichromats eingestellt und dessen Wachstum in das Kaliumdichromat hinein zeitlich verfolgt. Das Wachstum erfolgt nämlich ausschließlich in das Kaliumdichromat

³⁾ Landolt-Börnstein. Tabellen, 3. Auflage, 2. Ergänzungsband; International Critical Tables 1, 59 [1928].

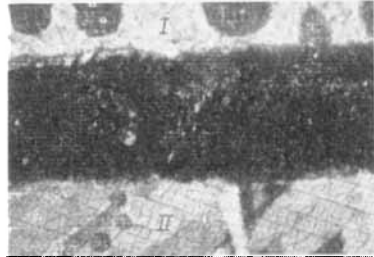
⁴⁾ A. KAPSALOGLOU, Diplomarbeit, Technische Universität Athen 1957.

⁵⁾ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, Naturwissenschaften 29, 134 [1941]; U. KLEMENT, Diplomarbeit, Univ. München 1957.

hinein unter dessen Aufzehrung und nicht zur Schmelze hin. Wegen der Unreproduzierbarkeit der vorher bei 215° schon gebildeten (um 75 μ gelegenen) Schichtdicke (Breite) des Produkts wurde nunmehr immer gewartet, bis diese bei der Versuchstemperatur auf 82 μ ange-



Abbild. 2. Orientierte Polykristalle von $K_2Cr_2O_7$ (500 ×)

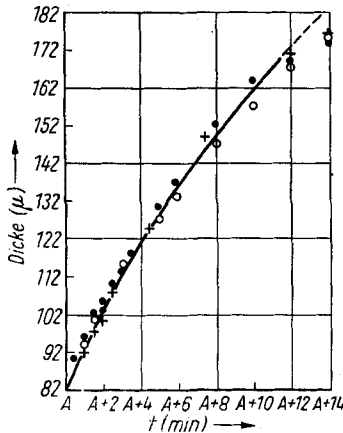


Abbild. 3. Dunkle Zone aus $Ag_2Cr_2O_7$ und Schmelze zwischen festem $AgNO_3$ (I) und festem $K_2Cr_2O_7$ (II) (500 ×)

wachsen war. Von diesem Zeitnullpunkt an wurde dann die Schichtdicke in Zeitabständen von 1–3 Min. verfolgt.

ERGEBNISSE

Solche Messungen wurden zunächst mit reinem Silbernitrat bei fünf Temperaturen in dem genannten Intervall ausgeführt und mehrmals wiederholt. Die Reproduzier-



Abbild. 4
Schichtdickenwachstum in reinem $AgNO_3$ bei $175 \pm 1^\circ$ (Anlaufparabel);
 $k = 1900 \mu^2 \text{min}^{-1}$,
 $A = 3.6 \text{ min}$

barkeit betrug $\pm 3\%$ der jeweiligen Schichtdicke. Abbild. 4 gibt ein Beispiel. Sämtliche Versuche lassen sich ausgezeichnet darstellen durch die Gleichung

$$y^2 = k(t + A), \tag{1}$$

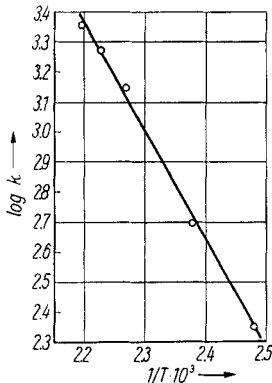
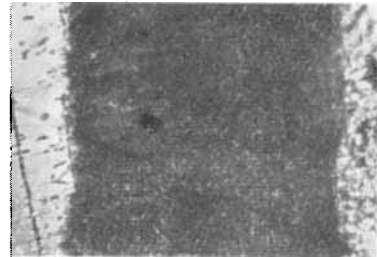
in der y die Schichtdicke in μ einschließlich der vor der Messung gebildeten 82μ ist, t die Zeit in Minuten, k und A Konstanten. Die ausgezogene Kurve in Abbild. 4 ist nach dieser Gleichung berechnet. Die Zahlenwerte von k und A sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Konstanten der Reaktion mit reinem AgNO_3

| Temp. in °C | k ($\mu^2 \text{min}^{-1}$) | A (min) | Ak (μ^2) |
|-------------|---------------------------------|-----------|------------------|
| 130 | 226 | 30 | 6780 |
| 145 | 500 | 13.2 | 6600 |
| 167 | 1400 | 4.8 | 6720 |
| 175 | 1900 | 3.6 | 6840 |
| 182 | 2260 | 3 | 6780 |

Nach Gl. (1) bedeutet Ak das Quadrat der zur Zeit $t = 0$ schon vorhandenen Schichtdicke; in der Tat ist $(82 \mu)^2 = 6724 \mu^2$. A ist also die Zeit, innerhalb derer sich die schon bei der Vorbereitung des Präparates gebildete Schichtdicke von 82μ bei der Versuchstemperatur gebildet hätte.

Die Gültigkeit der Anlaufparabel im Verein mit der Beobachtung, daß die Silberdichromatschicht nur in Richtung auf das Kaliumdichromat hin wächst, bedeutet offenbar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird durch eine Diffusion des Silbernitrats — oder doch des Silberions — durch das Silberdichromat hindurch. Über die Natur dieses Diffusionsvorgangs mag der Temperatureinfluß einigen Aufschluß

Abbild. 5. ARRHENIUS-Diagramm der Anlaufkonstanten in reinem AgNO_3 Abbild. 6. Ausscheidung von festem KNO_3 innerhalb der Produktschicht (500 \times)

geben. Aus den k -Werten der Tab. 1 läßt sich das ARRHENIUS-Diagramm (s. Abbild. 5) konstruieren, dem man eine Aktivierungsenergie von 15.2 kcal/Mol entnimmt. Es kann sich also recht wohl um die Selbstdiffusion der Kationen im Gitter des $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ handeln. Die aus dieser Diffusionsgeschwindigkeit abzuschätzende Leitfähigkeit wäre noch recht bescheiden. Eine Diffusion in einer Schmelze innerhalb der Poren des Reaktionsproduktes erscheint unwahrscheinlich, da diese Schmelze recht bald an Silber verarmen und damit (Abbild. 1) fest werden müßte (Abbild. 6).

Der Einfluß der Zusammensetzung der Schmelze wurde so untersucht, daß in der beschriebenen Weise andere Proben hergestellt wurden, in denen statt reinen Silbernitrats Mischungen dieses Salzes mit Kaliumnitrat in verschiedenem Verhältnis in den kapillaren Spalt eingebracht wurden. Alle diese Proben wurden bei 175° zur Reaktion

gebracht, wo die betreffenden Mischungen nach Abbild. 1 noch flüssig sind. Wiederum ist für jeden Einzelversuch Gl. (1) gültig, wie in einem Beispiel Abbild. 7 zeigt (über die Abweichungen siehe weiter unten). Die Konstanten gehen aus Tab. 2 hervor.

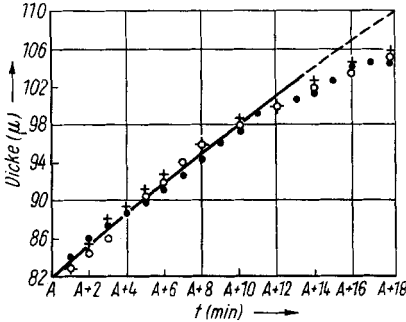


Abbildung 7. Schichtdickenwachstum in 58 % AgNO_3 bei 175° (Anlaufparabel und Abweichung davon;
 $k = 300 \mu^2 \cdot \text{min}^{-1}$, $A = 22 \text{ min}$)

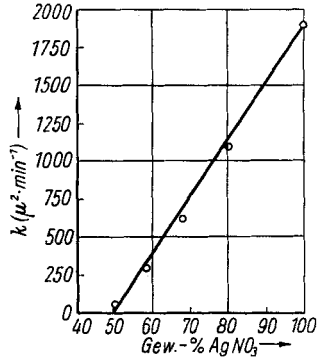


Abbildung 8. Anlaufkonstante als Funktion des AgNO_3 -Gehaltes bei 175°

Tab. 2. Einfluß der AgNO_3 -Konzentration

| Gew.-% AgNO_3 | k ($\mu^2 \text{min}^{-1}$) | A (min) | Ak (μ^2) | |
|------------------------|---------------------------------|-----------|------------------|---------------------------------------|
| (100) | (1900) | (3.6) | (6840) | (Tab. 1) |
| 80 | 1100 | 6.1 | 6710 | |
| 68 | 620 | 11 | 6820 | |
| 58 | 300 | 22 | 6600 | |
| 50 | 58 | 106 | 6148 | ($\gamma_0 = 78 \mu = \sqrt{6084}$) |

In Abbild. 8 sind die erhaltenen Konstanten als Funktion der AgNO_3 -Gehalte aufgetragen. Es ergibt sich zwar eine Gerade, die aber nicht, wie eine primitive Diffusionsbetrachtung erwarten ließe, durch den Nullpunkt geht, sondern bei 48% AgNO_3 schon die Reaktionsgeschwindigkeit 0 erwarten läßt. Die Erklärung ergibt sich aus Abbild. 1: bei 175° und 48% AgNO_3 scheidet sich aus der Schmelze festes KNO_3 ab, und das bedeutet bei unserer Versuchsführung, daß dieses zweite Reaktionsprodukt den Eintritt der Silberionen aus der Schmelze in die Diffusionsstrecke blockiert.

Wenn diese Überlegung richtig ist, muß aber auch bei höheren Gehalten an AgNO_3 die Gültigkeit der Anlaufparabel einmal aufhören, denn alle diese Gemische werden zwar konstante Zusammensetzung behalten, solange noch festes AgNO_3 als Vorrat jenseits der Schmelze die chemischen Verluste durch Verflüssigung ausgleichen kann, werden aber dann später zweifellos von der rechten auf die linke Liquiduskurve der Abbild. 1 transportiert werden, womit die Reaktion aufhören muß. Schon vor dem völligen Erliegen der Reaktion aber müssen Abweichungen von der Anlaufparabel auftreten, sobald die Konzentration der Schmelze nicht mehr konstant bleibt, sondern nach links verschoben wird. In der Tat sahen wir schon in Abbild. 7 eine solche Ab-

weichung, und sie treten in derselben Form ganz regelmäßig auf. In Abbild. 9 ist nun diejenige Schichtdicke, bis zu der die Parabel gerade noch gilt, als Funktion der anfänglichen AgNO_3 -Konzentration aufgetragen. Bei 48% AgNO_3 ist diese Schichtdicke gleich der anfänglichen (die hier ausnahmsweise schon bei 50% nur 78 μ betrug),

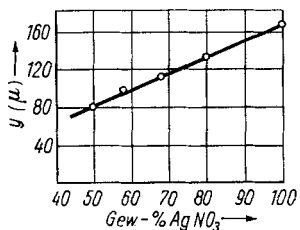


Abbildung 9. Grenzschichtdicke des Parabelgesetzes als Funktion des anfänglichen AgNO_3 -Gehaltes bei 175°

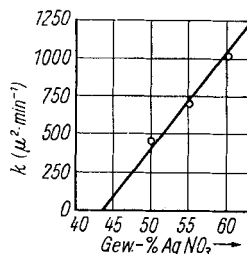


Abbildung 10. Anlaufkonstante als Funktion des AgNO_3 -Gehaltes in Gegenwart von 20% NaNO_3 bei 175°

d. h., bei 175° wäre keine Anlaufparabel meßbar gewesen. Bei 50% AgNO_3 erstreckt sie sich nur über 2 μ , um bei reinem AgNO_3 (Abbild. 4) bis 165 μ zu reichen. (Eine rückwärtige Extrapolation der Geraden erreicht die Schichtdicke 0 bei 0% AgNO_3 . Bei völlig flüssiger Schmelze, wie sie bei der Bildung der ersten 82 μ bei hoher Temperatur vorlag, gilt also die Anlaufparabel über eine Schichtdicke hinweg, die den vorhandenen Silberionen proportional ist.)

Die vorgetragene Auffassung läßt sich bestätigen durch Zusatz eines dritten, nicht in der Reaktionsgleichung auftretenden Salzes, wie NaNO_3 , zur Schmelze. Es wurden Messungen bei 175° mit Mischungen verschiedenen Gehaltes an AgNO_3 angestellt, die stets 20% NaNO_3 und den Rest KNO_3 enthielten. Die Ergebnisse sind in Abbild. 10 wiedergegeben. Man sieht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit jetzt den Wert 0 bei 43% AgNO_3 erreicht. Polarisationsmikroskopisch konnte tatsächlich gezeigt werden, daß diese Mischung bei 175° feste Kristalle (KNO_3 ?) abscheidet (das Zustandsdiagramm scheint nicht bekannt zu sein). Damit ist noch einmal bewiesen, daß die Ausscheidung des Reaktionsproduktes KNO_3 den Fortschritt der Reaktion unterbindet.

Die MÜNCHENER UNIVERSITÄTSGESELLSCHAFT hat diese Untersuchung apparativ unterstützt, die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT hat sie dem einen von uns (T. S.) durch ein Stipendium möglich gemacht. Beiden Stellen und allen Helfern sei herzlich gedankt.